

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-075298

(43)Date of publication of application : 29.03.1991

(51)Int.Cl.

C30B 29/04

C30B 25/18

(21)Application number : 02-131994

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

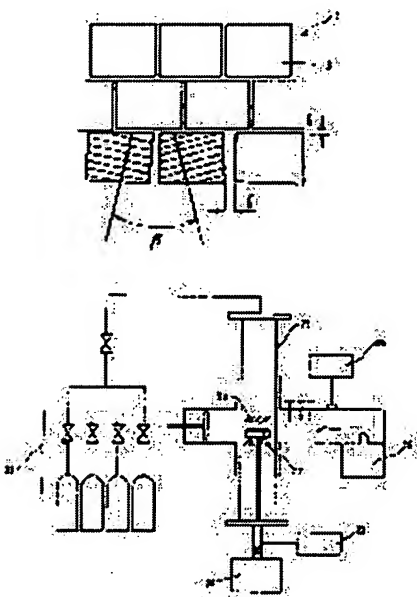
(22)Date of filing : 22.05.1990

(72)Inventor : IMAI TAKAHIRO  
FUJIMORI NAOHARU

(30)Priority

Priority number : 01128559 Priority date : 22.05.1989 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF SINGLE CRYSTAL OF HIGH-PRESSURE PHASE SUBSTANCE



(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a large-sized single crystal of a high-pressure phase substance having high uniformity and large area by disposing a plurality of single crystal plates of a high-pressure phase substance close to each other while directing the crystal directions in approximately same direction and carrying out the vapor-phase synthesis of a high-pressure phase substance.

CONSTITUTION: A plurality of single crystal plates 3 of a high-pressure phase substance formed to get nearly the same crystal directions are disposed in a state to leave a gap  $\delta$  of  $\leq 300\mu\text{m}$ . One of the principal plane of each plate is positioned on nearly the same plane and the crystal direction is aligned to the same direction to form a substrate 1 to be used as a vapor-phase growth nucleus. The substrate 1 is placed in a reaction tube 22, a raw material gas is supplied to the reaction tube 22 from a gas-feeding system 21, the reaction tube is evacuated with a vacuum pump 24 while monitoring the pressure with a manometer 23 and a plasma 28 is generated with a

microwave generated by a microwave oscillator 25 while monitoring the power with a microwave output meter 26 to form a single crystal 27 of the high-pressure phase substance having an equilibrium pressure range of  $\geq 1,000\text{atm}$  at  $25^\circ\text{C}$  on the substrate 1.

BEST AVAILABLE COPY

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-75298

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)3月29日

C 30 B 29/04  
25/187158-4G  
7158-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 高圧相物質単結晶の製造方法

⑯ 特 願 平2-131994

⑰ 出 願 平2(1990)5月22日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)5月22日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-128559

㉑ 発 明 者 今 井 貴 浩 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉒ 発 明 者 藤 森 直 治 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉓ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉔ 代 理 人 弁理士 深見 久郎 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

高圧相物質単結晶の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 25℃での平衡状態の圧力領域が1000気圧以上である高圧相物質の単結晶の製造方法であって、

結晶方位が略等しくなるように形成した複数の高圧相物質の単結晶板を、各々の一主面が略同一平面状にあるようにかつ結晶方位を略同一方向に向かせて、気相成長の核となる基板を形成する工程と、

この基板上に気相合成法により高圧相物質単結晶層を形成する工程と

を備えた高圧相物質単結晶の製造方法。

(2) 前記複数の高圧相物質の単結晶板を、隣り合う単結晶板の結晶方位が相互になす角度が5°以内で、かつその間の間隙が300μm以内になるように配置して、気相成長の核となる基板を形成することを特徴とする、請求項1記載の高圧相物質単結晶の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、ダイヤモンド、立方晶窒化硼素などの高圧相物質単結晶の製造方法に関し、特に、切削工具、精密工具、半導体材料、電子部品、光学部品などに用いられる、10mm×10mm程度以上の比較的大型の高圧相物質単結晶の製造方法に関するものである。

[従来の技術]

ダイヤモンド、立方晶窒化硼素を代表とする高圧相物質は、高硬度、高熱伝導率、透明度などの数多くの優れた性質を有することから、各種工具、光学部品、半導体、電子部品などの材料として幅広く用いられており、今後さらに重要性が増すものと考えられる。

高圧相物質のうちダイヤモンドは、これまで知られている物質中で最高の硬度を示すこと、電気的には非常によい絶縁体であること、熱伝導率が大きく、高温で銅の5倍程度の値を示すことなどの優れた性質を同時に有する。また赤外領域の一

部を除いて、紫外、可視、赤外線の広い波長範囲にわたって光の透過性がよい。また不純物の添加により半導体となるなどの物性を有している。これらの性質を利用して、工具表面へのコーティング、電子材料、特に高出力の半導体レーザをもLSIなどの放熱板などへの応用が既に進められている。また、高温領域でも動作可能な高温半導体としての応用も考えられている。

ダイヤモンドは過去には天然に産出するものが工業用に使用されていたが、現在では人工的に合成されたものが中心に用いられている。従来から、第9図に示すような多結晶ダイヤモンドについては、プラズマCVD (Chemical Vapor Deposition) 法などの気相合成法によって比較的大型のものが人工的に製造されていた(たとえば「応用物理、第55巻第7号、1986、p640~p653」参照)。しかしながら、このような多結晶ダイヤモンドは、基板1上に形成された多結晶ダイヤモンド層2が均でないため、研磨した際に十分平滑な面が得られ

p44」参照)、異種の基板上でダイヤモンドの単結晶を成長させる方法も開発されている(たとえば「特開昭63-224225号公報」「SCIENCE Vol. 243、1989、p1047」参照)が、この方法では現在大型で数十 $\mu$ m以上の厚さをもつ良質のダイヤモンド単結晶は得られていない。

立方晶窒化硼素(c-BN)は、ダイヤモンドには劣るものの非常に高い熱伝導率(AIの5倍程度)と高硬度を有している。さらに、鉄系材料は切削時に発生する熱によりダイヤモンドと反応するため、ダイヤモンドによる加工が難しいのに対し、立方晶窒化硼素はそのようなことはなく、鉄系材料の加工に有効であるといった特色もある。また立方晶窒化硼素に期待される将来の用途として、その高い抵抗率と熱伝導率を利用し、LSIなどの電子素子の放熱基板として用いることが考えられる。またドーピング物質によりp型、n型半導体とすることも可能であると考えられる。これらのエレクトロニクス分野への立方晶窒化硼素

ないなどの問題があった。よって、ダイヤモンドの用途の中でも特に平滑な面を必要とする超精密工具や光学部品、半導体などに用いられる場合は、結晶方位に均一な単結晶ダイヤモンドを用いることが必要であった。このような単結晶ダイヤモンドは天然にも産出されるが、極めて希少であるため、従来から人工的に製造する方法が検討されている。

現在人工的にダイヤモンドを合成する方法として実現しているものに、超高压法と上述の気相合成法がある。超高压法ではダイヤモンドが安定な状態を保つ超高压下で10ct(ctはcaratの略、1carat=200mg)以上のダイヤモンド単結晶が合成された事例が報告されている(たとえば「INDIAQUA No. 50、1988、p126」参照)。また気相合成法では天然または人口のダイヤモンド単結晶上にダイヤモンド単結晶層が成長することが確認されており(たとえば「Journal of Crystal Growth, Vol. 31、1975、

の応用のためには、単結晶薄膜の形成技術が必要である。

立方晶窒化硼素の場合も、プラズマCVD法などにより多結晶膜を気相合成する方法が開発されている(たとえば「真空、第31巻、6号、1988、p14」参照)。立方晶窒化硼素は、その焼結体がダイヤモンドよりも鉄鋼類の加工に的しているため、多結晶の物については大量に生産されている。

[発明が解決しようとする課題]

しかしながら、上記従来のダイヤモンド単結晶あるいは立方晶窒化硼素の気相合成法には、次のような問題点があった。

超高压法によるダイヤモンド単結晶の製造は、超高压容器の大きさに制限があるため大きな面積のダイヤモンド単結晶を成長させることは困難である。また気相合成のための装置は大掛かりでかつ高価なものになる。気相合成法によって天然や人工のダイヤモンド単結晶の基板を核としてダイヤモンド単結晶層を成長させる場合には、天然や

人工のダイヤモンド単結晶の大型のものを入手することは現状では困難であるため、大きな面積のものは製造できない。すなわち、高压法による人工のダイヤモンドは直径10mmのものまで製造可能であるが、非常に高価であり、また天然のダイヤモンド単結晶はそれよりもさらに高価である。また、異種基板上の気相合成法による単結晶成長は、ダイヤモンドと基板との格子定数や熱膨張係数が異なるために、歪みが発生し欠陥の多い単結晶しか得られないという問題がある。

格子定数の異なる単結晶の成長では、原子配置にずれが生じることから、格子不整合転移とよばれる欠陥を生じる。また熱膨張係数の差は成長温度(700ないし1000℃)から室温に戻したときに伸縮率の相違となって歪みを生じる。ただし、高压相物質同士では、格子定数が近く(ダイヤモンドと立方晶窒化硼素との格子定数の差は1.4%)、熱膨張係数も近いので比較的問題が少ない。

また立方晶窒化硼素は、ダイヤモンドと同様に

CVD法などにより比較的手軽に合成されるようになったものの、高機能化を実現するための結晶状態(単結晶、多結晶、非晶質)の制御を容易に行なう技術は確立されていない。したがって、立方晶窒化硼素をLSIなどの電子素子に適用するために不可欠な単結晶は気相合成では微小のものしか得られておらず、単結晶を必要とする超精密加工分野では、立方晶窒化硼素は用いられていなかった。

なお、下記の表1に、主な用途についての表面粗さの要求水準と、主な材質の研磨後の表面粗さの水準を、ともにR<sub>ms</sub>で示す。

(以下余白)

表1

用 途	要求水準 R <sub>ms</sub> (Å)
光学用途(レンズなど)	<100
半導体基板	<50
半導体部品	<500
超精密工具	<300
材 質	研磨水準 R <sub>ms</sub> (Å)
ダイヤモンド単結晶	<200
ダイヤモンド多結晶	<700
ダイヤモンド焼結体	<2000
立方晶窒化硼素単結晶	<300
立方晶窒化硼素多結晶	<1000
立方晶窒化硼素焼結体	<2000

この発明は上記従来の問題点に鑑み、電子素子や超精密部品などのエレクトロニクス分野に応用可能な、均質かつ大型の高压相物質単結晶を、気相合成によって得ることのできる製造方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

この発明は、25℃での平衡状態の圧力領域が1000気圧以上である高压相物質単結晶の製造方法に関する。本発明の高压相物質単結晶の製造方法の特徴は、結晶方位がほぼ等しくなるように形成した複数の高压相物質単結晶の板を、各々の一主面がほぼ同一平面上にあるようにかつ結晶方位をほぼ同一方向に向かせて気相成長の核となる基板を形成し、この基板上に気相合成法により高压相物質単結晶層を形成する点にある。

〔作用〕

この発明によれば、第1図に示すように、ほぼ同一平面上にある複数の高压相物質単結晶の板の上面3a上に高压相物質単結晶層4が一体に形成される。

隣り合う高圧相物質の単結晶板3は、それぞれの成長面の方線方向の結晶方位同士がなす角度(第2図に示す $\alpha$ )および成長面に平行な面内におけるそれぞれの結晶方向のなす角度(第3図に示す $\beta$ )がいずれも $5^\circ$ 以内であることが好ましい。その理由は以下の通りである。隣り合う高圧相物質の単結晶板3の結晶方位間の角度のうち、成長面の法線方向のなす角度 $\alpha$ が $5^\circ$ 以内であれば、隣り合う成長相が合体した直後には明瞭な粒界が観察されるが、成長相の上部に至ると、粒界は、観察されなくなる。そして少数の双晶や欠陥は観察されるものの、ほぼ均質な高圧相物質単結晶層4が成長する。また角度 $\alpha$ が $5^\circ$ 以上である場合は粒界が残りがやすく、双晶や欠陥も多くなる。隣り合う高圧相物質の単結晶板3の成長面に平行な面における結晶方位のなす角度 $\beta$ も、 $5^\circ$ 以上になると高圧相物質の単結晶板3の境界に双晶や欠陥が生じやすくなる。 $\alpha$ 、 $\beta$ が $5^\circ$ 以下で双晶や欠陥が生じにくいのは、不整合を欠陥などで吸収して粒界が消滅するためであると考えられる。

となって均一に成長する。

#### [実施例]

以下本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

#### 実施例1

本実施例においては、超高圧法により人工合成された、窒素含有量が5ppm以上の、いわゆるI<sub>p</sub>型ダイヤモンドの単結晶を(100)面が成長面となり、(110)面が側面となるように、縦4mm、横4mm、厚さ0.3mmのサイズに成型、研磨したものを、ダイヤモンドの単結晶板3として用いた。このダイヤモンドの単結晶板3を縦横各4列に計16個並べて気相合成用の基板として用いた。これらを隣り合う単結晶のそれぞれの結晶方位同士のなす角度のばらつきが $1.5^\circ$ 以内になるように配置した。各単結晶の板3の結晶方位同士のなす角度のばらつきは、第5図に示すX線回折を利用した測定法を用いた。この測定法は、第5図を参照して、X線発生装置とX線検出器12の位置を固定し、単結晶板3の主面が

また、隣り合う高圧相物質単結晶の結晶板3同士の隙間(第3図の $\delta$ )が $300\mu\text{m}$ 以下になるように高圧相物質の単結晶板3を配置することが好ましい。これは、隙間 $\delta$ が $300\mu\text{m}$ をこえると、高圧相物質の単結晶板3の境界に欠陥が生じやすくなるからである。

さらに、高圧相物質単結晶の成長面となる面の結晶方位は、基板となる単結晶板の主面が(100)面あるいは(111)面であることが好ましい。これは、(100)面および(111)は比較的加工性がよく、これらの面を成長面とすることにより、基板となる単結晶の製造が容易である上に、単結晶層4が成長した後の表面が比較的平滑で研磨が容易であるからである。

なお、理想的には、基板を形成する複数の高圧相物質の単結晶板3の結晶方位のなす角度( $\alpha$ 、 $\beta$ 、の双方を含む)をともに $2^\circ$ 以内の角度で一致させて配置するのが好ましい。角度 $\alpha$ 、 $\beta$ ともに $2^\circ$ 以内であれば、第1図に示すように高圧相物質単結晶層4は合体した直後から乱れなく一体

(100)面の場合に、X線の(400)回折線13がX線検出器12に入るように、試料台15を平行移動あるいは揺動回転させて調節する。この状態における単結晶板3の方線方向は、第5図に示す直線MN方向として一義的に決定される。なお第5図において、MはX線の(100)面への入射点、 $\theta$ はX線14および(400)回折線13と(100)面とのなす角、 $H_1$ および $H_2$ はそれぞれM点から等距離にあるX線14上および(400)回折線13上の点、N点はX線14と(400)回折線13とのなす平面内において $H_1$ 、および $H_2$ 点から引いた垂線の交点である。X線発生装置11とX線検出器12とが固定されているため、試料台15の揺動回転角を計測することにより、単結晶板3の(100)面の法線方向のばらつきを検出することができる。この測定方法による測定精度は $0.1^\circ$ 程度である。

このようにして形成した基板1上に公知のマイクロ波プラズマCVD法によって、水素、メタンガスを、メタンガスの水素に対するモル比が1、

5%になるように供給して、ガス圧力60 Torr、基板温度870℃でダイヤモンドの成長を200時間かけて行なった。ダイヤモンドの成長を終えた基板1を取り出して観察したところ、16枚のダイヤモンドの単結晶板3からなる基板1上に成長したダイヤモンドの結晶は、すべて一体のダイヤモンド単結晶となっていた。一体の単結晶になっているか否かの判断は、X線回折法を用いて行なった。この判定は、電子線回折を用いて行なうこともできる。また重量の増加から推定した成長量は、2.0 ctであった。この単結晶を割って調べたところ、一体となった成長層の厚さは、どの部分においても150 μm以上であった。

X線回折によりこの単結晶の6箇所を任意に抽出して結晶方向を観察したところ、その成長面の方線方向の結晶方位のばらつきは、最大1.3°であった。この単結晶のラマン散乱スペクトルには、ダイヤモンド以外の特徴を示す散乱は観察されなかった。

以上のことから、16 mm角の面積と150 μ

m以上の厚さを有する良質のダイヤモンド単結晶を得たことが判明した。

このようにして得られたダイヤモンド単結晶層4を板状にスライスして基板1とし、それを同一平面上に並べて上記実施例と同様の気相合成を行なうことにより、さらに大きな面積でかつ結晶方位のばらつきの少ないダイヤモンド単結晶を得ることができる。

また、上記実施例のように成長をさせたダイヤモンド単結晶層4の上に、硼素や窒素などの不純物を均一に含有させることも容易に行なうことができる。

なお上記実施例では、ダイヤモンド単結晶の成長面として(100)面を選んだが、(110)面または(111)面あるいはその他の面を成長面とすることも可能である。しかしながら、得られる単結晶の加工が容易であることや、成長面の平坦度が良好であることなどの点から、(100)面を成長面とするのが最も好ましい。

また上記実施例では、気相合成法として、第6

好ましい。

#### 実施例2

本実施例においては、超高压法により人工合成された立方晶窒化硼素の単結晶板16を(111)面が成長面となるように正三角形に切りだし、側面は成長面に対して垂直となるように研磨した。このようにして正三角形の1辺が0.8 mm、厚さ0.3 mmのサイズに成形、研磨した立方晶窒化硼素の単結晶板16を4個並べて、第7図に示すような基板1を形成して使用した。配列された単結晶板16のそれぞれの(111)面の方線方向のばらつき角度を、実施例1と同様のX線回折を用いた方法で測定したところ、最大のばらつき角度は3.5°であった。

単結晶板16を配列して形成した基板1上に、第8図に示す装置を使用した高周波プラズマCVD法によって、立方晶窒化硼素の単結晶層を成長させた。原料ガスとして、ジボラン( $B_2H_6$ )を10 sccm、窒素を100 sccm、水素を1000 sccm、アルゴン500 sccmを

図にその概略構成を示すマイクロ波プラズマCVD装置を用いて行なった。このマイクロ波プラズマCVD装置においては、ガス供給系21からCVDに必要なガスが反応管22に供給され、圧力計23で圧力をモニタされて排気系24からの排気を調節することにより所定の圧力が保持される。マイクロ波発振器25から発振されたマイクロ波は、マイクロ波出力計26へモニタされて調節され、反応管22内に置かれた試料27の近傍にプラズマ28を発生させる。

なお本実施例では、気相合成法としてプラズマCVD法を用いたが、他の方法を用いることも可能である。他の気相合成法として、熱電子放射材を加熱してガスを分解励起する熱CVD法、ガスをイオン化して基板に照射するイオンビーム法、レーザー光線によりガスを分解し励起するレーザーCVD法などがあげられる。これらの気相合成法の中では、大きな面積の基板1上に均一にダイヤモンドを成長させることができるという点で、プラズマCVD法あるいは熱CVD法を用いることが

石英反応管29に供給し、ガス圧力20 Torr、高周波発振器30(13.56MHz)の出力を1200W、基板温度970℃の条件で、100時間成長を行なった。なお、高周波が供給される誘導コイル31に沿って、冷却水を流す冷却管32が配されている。その結果、基板1上に厚さ35 $\mu$ mの立方晶窒化硼素の単結晶層を得た。この単結晶層の成長後の表面粗さは、 $R_{\text{max}}$ で15000Åであったが、研磨した後には、表面粗さが $R_{\text{max}}$ で600Åの平滑な表面を得ることができた。この単結晶層中の(111)面の結晶軸の傾きのばらつきは2.4°であった。

である。本実施例の結果は表2に示す通りである。

(以下余白)

### 実施例3

実施例1で用いたものと同じ寸法のダイヤモンドの単結晶板3を、横に3個縦に2個計6個同一平面上に並べて、実施例1と同じ装置で、気相合成の条件を種々に変化させて、単結晶の成長速度、成長した単結晶層の結晶軸の傾き、研磨後の表面粗さを調べた。成長時間はいずれも120時間とし、表2に記載していない条件は実施例1と同様

表2

No	成長面の方位	角度 $\alpha$ (deg)	角度 $\beta$ (deg)	隙間 $\delta$ ( $\mu$ m)	メタン /水素比 (%)	成長 速度 ( $\mu$ m/h)	成長層中の結晶軸 の傾きのばらつき (deg)	研磨後の表面粗さ $R_{\text{max}}$ (Å)
1	100	2.5	2.2	80	1.0	0.6	2.2	100
2	100	3.7	3.2	170	1.0	0.6	3.0	230
3	100	4.2	3.3	150	1.5	0.8	3.1	280
4	111	2.2	2.3	70	1.5	1.0	1.7	80
5	111	3.8	4.0	210	1.0	0.7	3.4	190
6	111	4.8	4.5	220	1.5	1.0	4.4	250
7	110	1.8	2.2	120	1.5	1.6	1.7	280
8	110	3.3	4.5	140	1.0	1.2	3.1	300
9	111	2.4	3.1	110	1.0	0.9	2.2	170
10	100	5.6*	4.0	220	1.5	0.8	5.9	370
11	100	4.3	6.2*	360*	1.5	0.8	5.3	630
12	111	4.5	5.5*	200	1.0	0.7	4.7	360
13	111	6.2*	7.1*	420*	1.5	1.0	6.8	1100
14	100-3 $\uparrow$ 111-3 $\uparrow$	(3.8)	(4.4)	130	1.0	0.7	(4.4)	740

注 \*を付した数値は、好ましい値を越えていることを示す。



表2に示す結果からわかるように、角度 $\alpha$ 、 $\beta$ のばらつきが $5^\circ$ 以上のものや、単結晶板3の間隔が $300\mu\text{m}$ 以上の場合には、研磨しても平滑な表面が得られず、成長層中の結晶軸の傾き $\alpha$ もより大きくなる傾向にあることがわかる。また表2の試料No. 14は6個の単結晶板3のうち3個ずつ成長面の方位を異ならせたものである。その結果、角度 $\alpha$ 、 $\beta$ や単結晶板3の間隔 $\delta$ を好ましい値に設定しているにもかかわらず、研磨後の表面粗さが、成長面の方位を統一した試料に比べて、より高くなっていることがわかる。

#### 実施例4

実施例1と同様の条件で、原料ガス中に水素に対して60ppmのジボラン( $\text{B}_2\text{H}_6$ )ガスを混入して成長を行なわせた。その結果得られた単結晶ダイヤモンド膜は全面にわたって平均の抵抗率が $2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の半導体となっていた。このようにして、本発明の方法で従来にない大きな面積のダイヤモンド半導体素子用の単結晶基板を得ることができることがわかる。

したがって本発明の製造方法によって得られる高圧相単結晶は、精密工具の刃先、耐摩工具、耐熱工具、半導体基材、放熱基板、高圧相半導体材料、光学材料、音響振動板などに幅広く用いることができる。

なお、以上の各実施例は、いずれもダイヤモンドあるいは立方晶窒化硼素についてのものであるが、その他の高圧相物質である六方晶ダイヤモンドやウルツ鉱型窒化硼素にも同様に適用することができる。

また、本発明の技術は、高圧相以外で気相合成が可能な大型単結晶材料(たとえば珪素、炭化珪素、砒化ガリウム( $\text{GaAs}$ )、酸化亜鉛など)の製造にも用いることができるが、これらの材料は常圧下で良質の単結晶が得られるので、本発明の方法によれば、かえって高価となり、不適当である。

#### 〔発明の効果〕

以上のように本発明によれば、複数の高圧相物質の単結晶板を結晶方向が略等しくなるように、

#### 実施例5

実施例2で使用した立方晶窒化硼素の単結晶板16からなる基板1上に、実施例1と同様の条件で、単結晶ダイヤモンド層を成長させた。この単結晶ダイヤモンド層の厚さは $47\mu\text{m}$ で、裡面の面方位は(111)、X線回折で調べた単結晶ダイヤモンド層中の(111)面の傾きのばらつきは、 $4.4^\circ$ であった。

以上の各実施例からわかるように、本発明によれば、複数の高圧相物質の単結晶板を結晶方位がほぼ等しくなるようにかつ隣接して配置して基板1を形成し、その上に気相合成法で高圧相物質を成長させることにより、均質で比較的厚く、かつ大きな面積の高圧相単結晶を容易に得ることができる。

またこの発明によれば、結晶方位を任意に選んで高圧相単結晶を成長させることができるため、加工性のよい単結晶を得ることができる。さらに本発明の製造方法で得られる高圧相単結晶は、硼素や窒素を容易に含有させることが可能である。

かつ近接させて配置することによって核となる基板を形成し、その上に気相合成法で高圧物質を成長させることにより、均質で大型かつ大面積の高圧相物質の単結晶を容易に得ることができる。

またこの発明によれば、結晶方位を任意に選んで高圧物質の単結晶を成長させることができるため、加工性のよい単結晶を得ることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、基板の結晶方位にばらつきがない場合の、本発明のダイヤモンド単結晶の製造方法による結晶成長の様子を模式的に示す断面図である。

第2図は、成長面の方線方向の基板の結晶方位がばらついている場合の、結晶成長の様子を模式的に示す断面図である。

第3図は、本発明のダイヤモンド単結晶の製造方法における基板となるダイヤモンドの単結晶板の配置を示す平面図である。

第4図は、本発明の実施例において使用する高圧相物質の単結晶板3の結晶面の表示を説明するための斜視図である。

第5図は、本発明の各実施例における高压相物質単結晶の(100)面の方線方向のばらつきを、X線回折法を用いて測定する方法を説明するための斜視図である。

第6図は、本発明の実施例1においてダイヤモンド単結晶を気相合成するのに用いたマイクロ波プラズマCVD装置の概略構成を示す図である。

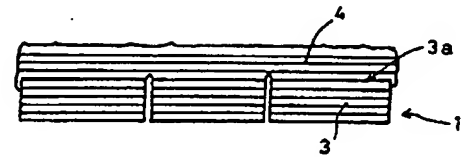
第7図は、本発明の実施例2において使用する立方晶質炭素単結晶の配列と結晶面の表示を説明するための斜視図である。

第8図は、本発明の実施例2において用いた高周波プラズマCVD装置の概略構成を示す図である。

第9図は、従来の気相合成法によって基板上に成長した多結晶ダイヤモンドの結晶成長の様子を示す断面図である。

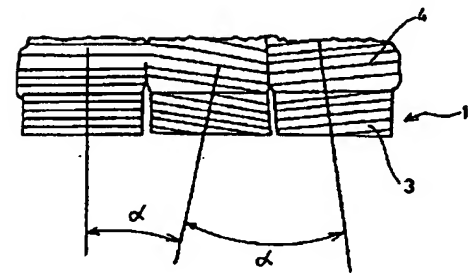
図において、1は基板、3は高压相物質の単結晶板、3aは主面、4は高压相物質単結晶層である。

第 1 図

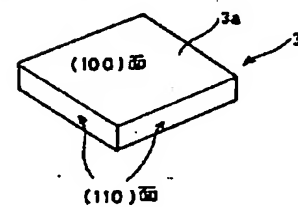


- 1: 基板
- 3: 高压相物質の単結晶板
- 3a: 主面
- 4: 高压相物質単結晶層

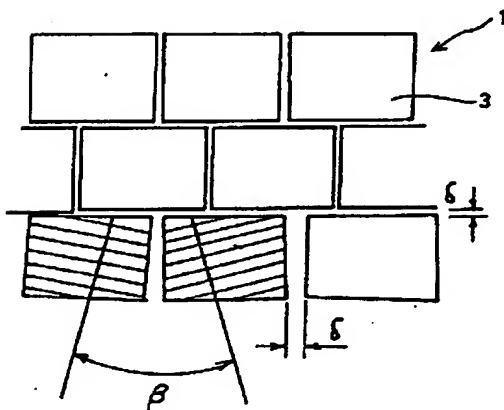
第 2 図



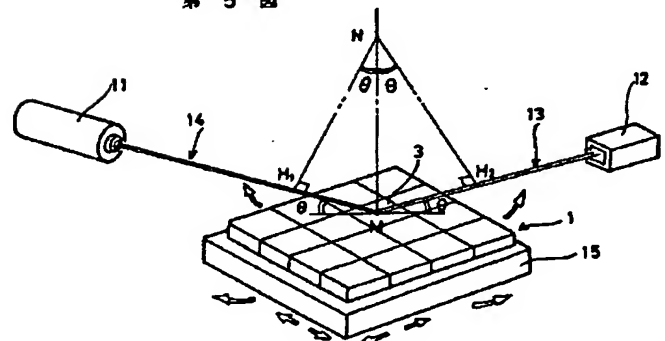
第 4 図



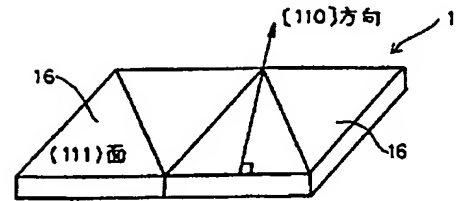
第 3 図



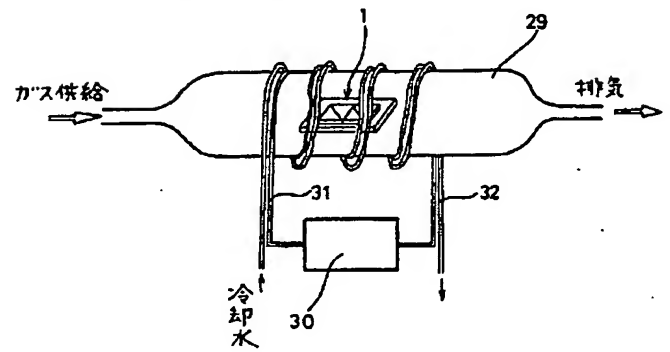
第 5 図



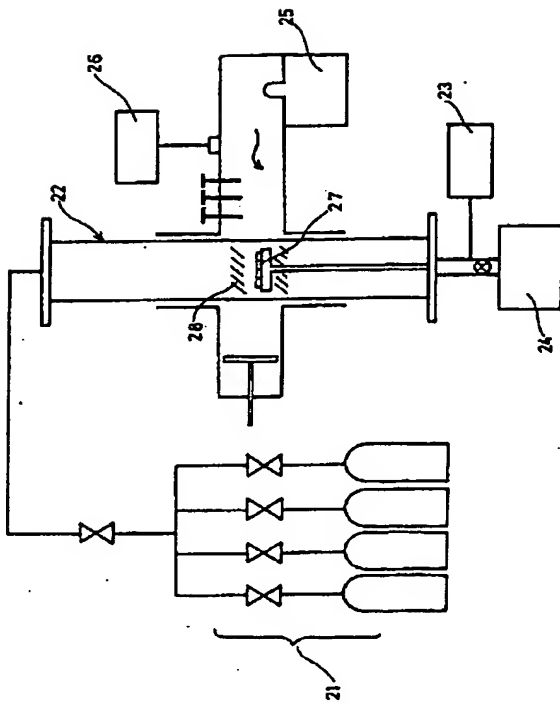
第 7 図



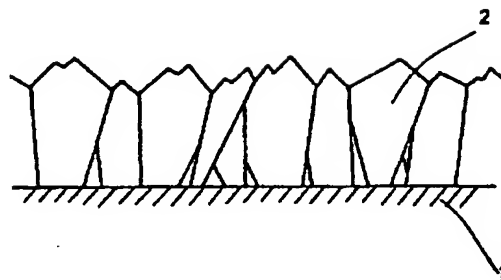
第 8 図



第 6 図



第 9 図



BEST AVAILABLE COPY